

УДК 621.315.592

Особенности в поведении температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$, содержащих от 25 до 70% теллурида сурьмы

© Н.П. Степанов¹, М.С. Иванов²

¹ Забайкальский государственный университет,
672036 Чита, Россия

² Забайкальский институт железнодорожного транспорта,
672040 Чита, Россия

E-mail: np-stepanov@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 октября 2022 г.

В окончательной редакции 17 ноября 2022 г.

Принята к публикации 22 декабря 2022 г.

Исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ p -типа проводимости, содержащих от 25 до 70 мол% теллурида сурьмы в диапазоне от 2 до 400 К. Обнаружена корреляция между особенностями, наблюдающимися в поведении температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов, содержащих 60 и 70 мол% Sb_2Te_3 , и величиной отношения энергии плазмона к энергии зазора между уровнем химического потенциала и подзоной тяжелых дырок. Сформулировано предположение, что в случае сближения указанных энергий усиливающееся электрон-плазмонное взаимодействие влияет на состояние электронной системы, и, таким образом, на величину магнитной восприимчивости.

Ключевые слова: теллуриды висмута и сурьмы, магнитная восприимчивость, плазмон, межзонные переходы, электрон-плазмонное взаимодействие.

DOI: 10.21883/FTP.2022.12.54508.4243

1. Введение

Кристаллы Bi_2Te_3 используются как термоэлектрические материалы, в связи с чем в ходе многочисленных исследований изучена их зонная структура, отличающаяся сложным строением валентной зоны, имеющей два неэквивалентных экстремума [1]. В ряде работ отмечается и сложное строение зоны проводимости [2–4]. Строение электронных оболочек кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ аналогичны Bi_2Te_3 , вследствие чего они имеют похожую зонную структуру, отличающуюся тем, что при переходе к Sb_2Te_3 изменяется ширина запрещенной зоны [5], а подзона тяжелых дырок смещается в глубину валентной зоны [6]. При увеличении содержания Sb_2Te_3 в составе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ возрастает и концентрация легких дырок до значений $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [7]. Увеличение концентрации легких дырок с ростом содержания Sb_2Te_3 сопровождается смещением уровня химического потенциала в глубину валентной зоны [8,9]. При этом изменяется и энергетический зазор между подзоной тяжелых дырок и уровнем химического потенциала. В кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ p -типа величина этого зазора играет ключевую роль при температурном изменении ряда физических величин, определяющих его термоэлектрическую эффективность, а также отклик материала на электрические и магнитные поля, поскольку определяет интенсивность теплового перехода носителей между экстремумами валентной зоны и, следовательно,

концентрацию легких подвижных дырок. Поскольку в рассматриваемых материалах наблюдается аномальное температурное поведение коэффициента Холла [1], а также уменьшение концентрации легких дырок при легировании примесями, которые предположительно должны были оказывать акцепторное действие [10], представляет интерес изучение закономерностей изменения их электронной системы в зависимости от состава твердого раствора и температуры. В данной работе эта задача решалась в ходе изучения температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$. Отметим, что магнитная восприимчивость, как равновесный термодинамический параметр, в отличие, например, от удельной электропроводности или удельной теплопроводности, которые наряду с коэффициентом термоэдс обычно исследуются в термоэлектрических материалах, не зависит от интенсивности процессов релаксации, однако в значительной степени определяется концентрацией свободных носителей заряда. Это дает возможность, изучая магнитную восприимчивость, более детально исследовать изменение состояния электронной системы материала при варьировании состава твердого раствора и температуры. В связи с этим цель данной работы заключается в исследовании закономерностей изменения температурных зависимостей магнитной восприимчивости от соотношения компонент Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 в составе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ и их анализе с учетом температурного изменения других

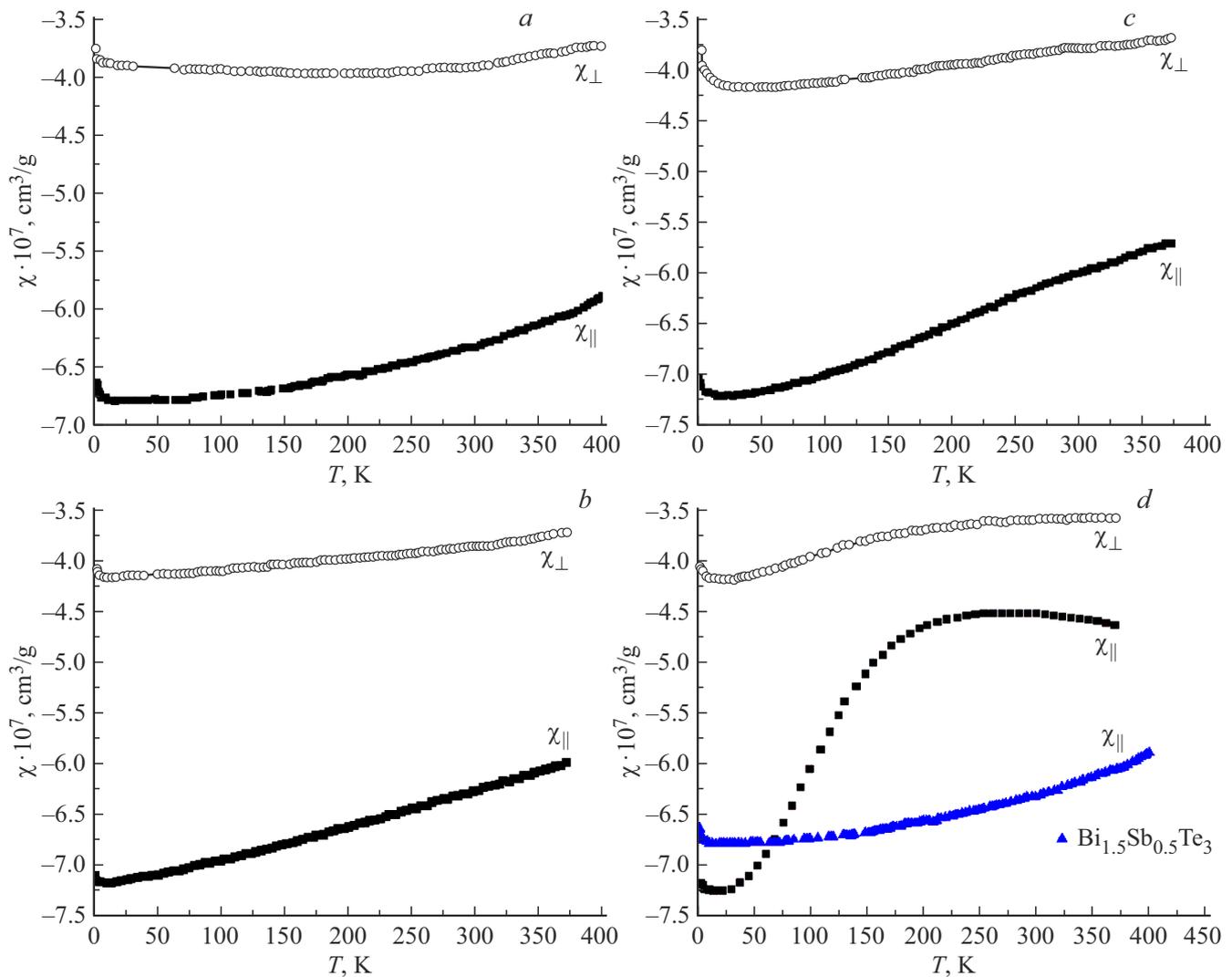


Рис. 1. *a* — зависимость магнитной восприимчивости χ_{\parallel} и χ_{\perp} от температуры кристаллов твердого раствора $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ (25 мол% Sb_2Te_3); *b* — BiSbTe_3 (50 мол% Sb_2Te_3); *c* — $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.12}\text{Te}_3$ (60 мол% Sb_2Te_3); *d* — $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ (70 мол% Sb_2Te_3). Восприимчивость измерялась в поле 14 кЭ.

физических величин, характеризующих состояние электронной системы кристалла.

2. Кристаллы, образцы, техника эксперимента

Исследовались монокристаллы твердых растворов Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 , содержащие 25, 50, 60, 70 мол% Sb_2Te_3 , выращенные методом Чохральского в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

В данной работе приведены результаты исследований магнитной восприимчивости в диапазоне температур от 2 до 400 К, которые проводились в магнитных полях до 30 кЭ на сверхпроводящем квантовом интерферометре Джозефсона (SQUID — магнетометре, изготовленном компанией Quantum Design). Полное наименование при-

бора — Magnetic Property Measurement System (MPMS MultiVu)) при двух ориентациях вектора напряженности магнитного поля H по отношению к C_3 ($H \parallel C_3$ и $H \perp C_3$). При ориентации $H \parallel C_3$ определяется χ_{\parallel} , а при $H \perp C_3$ — χ_{\perp} . Подробное описание образцов, методики и техники эксперимента приведено в работе [11].

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Результаты исследования магнитной восприимчивости образцов $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ (25 мол% Sb_2Te_3), BiSbTe_3 (50 мол% Sb_2Te_3), $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.12}\text{Te}_3$ (60 мол% Sb_2Te_3), $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ (70 мол% Sb_2Te_3) в температурном интервале от 2 до 400 К представлены на рис. 1. Для удобства восприятия информации далее в тексте приводится

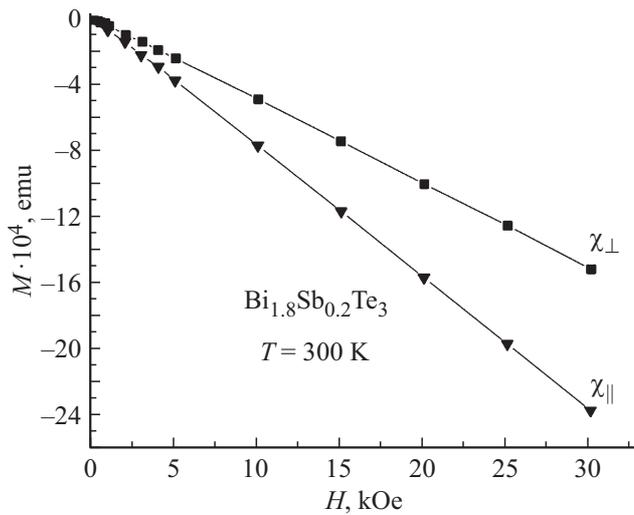


Рис. 2. Зависимость намагниченности M образца кристалла, содержащего 10 мол% Sb_2Te_3 , от напряженности поля H , полученная при температуре 300 К.

не химическая формула образца, а содержание мол% Sb_2Te_3 в составе твердого раствора $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$.

Необходимо отметить, что в ходе предварительных исследований было установлено, что для всех образцов наблюдается линейная зависимость величины магнитного момента от напряженности поля до 30 кЭ. Для кристалла, содержащего 10 мол% Sb_2Te_3 , такая зависимость приведена на рис. 2, из которой следует, что величина магнитной восприимчивости не зависит от величины напряженности магнитного поля. Аналогичное поведение намагниченности наблюдалось для всех исследованных образцов.

Из рис. 1 видно, что все исследованные образцы обладают диамагнитным откликом, величина которого зависит от ориентации H относительно оси C_3 , температуры и содержания Sb_2Te_3 в составе твердого раствора $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$. При этом изменения $\chi_{\parallel}(T)$ при увеличении содержания Sb_2Te_3 имеют большую величину, в связи с чем первичное описание экспериментальных данных выполнено с акцентом на поведение $\chi_{\parallel}(T)$. Сравнение зависимостей $\chi_{\parallel}(T)$, представленных на рис. 1, позволяет утверждать, что наблюдается изменение их вида. Для того чтобы показать это более наглядно, на рис. 1, *d* приведена кривая для χ_{\parallel} кристалла 25 мол% Sb_2Te_3 . Так, если кривая $\chi_{\parallel}(T)$ кристалла, содержащего 25 мол% Sb_2Te_3 , в области температур от 50 до 400 К имеет „вогнутый“ вид, то по мере увеличения содержания Sb_2Te_3 наблюдается переход к „выпуклому“ виду и существенное изменение вида зависимостей первой производной магнитной восприимчивости от температуры, представленных на рис. 3. Действительно, из рис. 1, *a* и 3 видно, что в кристалле, содержащем 25 мол% Sb_2Te_3 , наблюдается монотонный рост первой производной магнитной восприимчивости от температуры $d\chi/dT$, и угол наклона зависимости $\chi(T)$ к оси температур

непрерывно увеличивается в интервале от 100 до 400 К. В кристалле, содержащем 50 мол% Sb_2Te_3 , данные для которого приведены на рис. 1, *b*, $d\chi/dT$ остается практически неизменной, что уже свидетельствует о появлении тенденции изменения вида температурной зависимости. Эта тенденция усиливается в кристалле, содержащем 60 мол% Sb_2Te_3 , данные для которого приведены на рис. 1, *c*, в зависимостях $\chi_{\parallel}(T)$ которого просматривается уменьшение величины $d\chi/dT$ при $T > 250$ К, что видно из рис. 3. В кристалле, содержащем 70 мол% Sb_2Te_3 , данные для которого приведены на рис. 1, *d*, отчетливо выраженный максимум $d\chi/dT$ просматривается на рис. 3 при температуре 100 К, за которым следует уменьшение $d\chi/dT$ до нуля при $T \approx 250$ К, после чего первая производная изменяет знак, и диамагнитная восприимчивость кристалла увеличивается.

Акцентируем внимание на том, что изменение вида температурных зависимостей магнитной восприимчивости по мере увеличения содержания Sb_2Te_3 до 60 мол%, как видно из рис. 1, сопровождается увеличением диамагнитной восприимчивости при температуре 15 К, что с учетом роста концентрации легких дырок и удельной электропроводности [7] свидетельствует о диамагнитном характере их отклика. Однако при температуре 250 К, вследствие влияния некоторого процесса, результаты действия которого описаны выше, наблюдается обратное, а именно уменьшение диамагнитного отклика кристалла по мере увеличения содержания Sb_2Te_3 , что демонстрируется на рис. 4. Причем, как видно из рис. 4, наиболее значительное уменьшение диамагнетизма наблюдается в кристалле, содержащем 70 мол% Sb_2Te_3 . Следует также отметить, что в этом кристалле активизация обсуждаемого процесса начинается при низких температурах, а при температуре 100 К, как следует из рис. 3, скорость из-

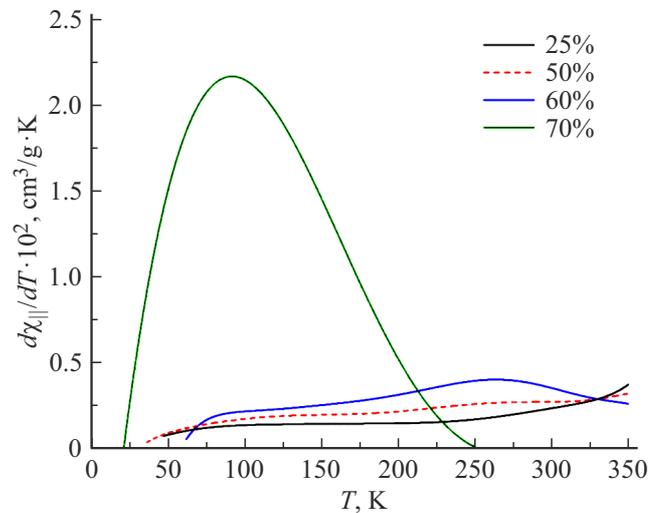


Рис. 3. Температурные зависимости $d\chi_{\parallel}/dT$ кристаллов, содержащих 25, 50, 60 и 70 мол% Sb_2Te_3 , в составе твердого раствора $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$.

менения магнитной восприимчивости достигает своего максимального значения, после чего плавно снижается, однако действие процесса продолжается и оказывается максимальным при температуре 250 К. В связи с этим можно предположить, что температура активации процесса соответствует максимуму первой производной магнитной восприимчивости. Как следует из рис. 3, для кристаллов, содержащих 60 и 70 мол% Sb_2Te_3 , эта температура 275 и 100 К соответственно. Вместе с тем анализ данных, приведенных на рис. 1, *c*, *d* и 3, позволяет сделать вывод о том, что рассматриваемый процесс имеет меньшую интенсивность в кристалле, содержащем 60 мол% Sb_2Te_3 , чем в кристалле, содержащем 70 мол% Sb_2Te_3 , а температура его активации больше. Вследствие этого тепловое размытие не позволяет проявиться его резонансным свойствам, отчетливо видимым в температурных зависимостях магнитной восприимчивости кристалла, содержащего 70 мол% Sb_2Te_3 . Можно предположить, что и в кристалле, содержащем 50 мол% Sb_2Te_3 , данные для которого представлены на рис. 1, *b*, также существует влияние указанного процесса, приводящего к деформации вида кривой $\chi(T)$, вследствие чего она перестает быть „вогнутой“, в отличие от кривой $\chi(T)$ кристалла, содержащего 25 мол% Sb_2Te_3 . Таким образом, описанные особенности поведения температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ свидетельствуют о влиянии процесса неизвестной природы, температура активации которого уменьшается по мере увеличения процентного содержания Sb_2Te_3 , а интенсивность — увеличивается.

Для того чтобы установить природу этого процесса рассмотрим отклик полупроводникового кристалла на внешнее магнитное поле. Известно [12,13], что полная магнитная восприимчивость χ кристаллов может быть представлена как сумма вкладов дефектов кристаллической решетки χ^d , ионного остова χ^G , свободных носителей заряда χ^{eh} в следующем виде:

$$\chi = \chi^d + \chi^G + \chi^{eh}. \quad (1)$$

Как было установлено в работе [13], вкладом χ^d в кристаллах Bi_2Te_3 можно пренебречь. Вклады χ^G и χ^{eh} могут быть сопоставимы по величине. Обычно в полупроводниках при низких температурах концентрация свободных носителей заряда существенно уменьшается, и тогда экспериментальные значения магнитной восприимчивости, как было отмечено Бушем и Моозером [14], определяются только χ^G . Однако в кристаллах Bi_2Te_3 за счет нарушения стехиометрии и примесей с малым потенциалом ионизации концентрация свободных носителей заряда даже при очень низких температурах составляет $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что не позволяет воспользоваться подходом Буша–Моозера для определения величины χ^G . При этом, как видно из рис. 1, при $T = 2 \text{ К}$ наблюдается анизотропия магнитной восприимчивости, которая может быть обусловлена анизотропией эффективных масс свободных носителей заряда даже в случае изотропного

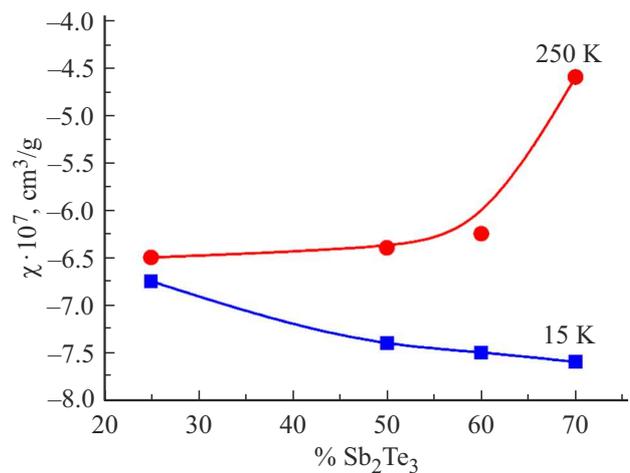


Рис. 4. Изменение величины магнитной восприимчивости исследованных кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ в зависимости от содержания мол% Sb_2Te_3 , при температурах 15 и 250 К.

магнитного отклика ионного остова. В связи с этим вначале целесообразно оценить величину χ^G . Рассмотрим подход, который использовали авторы работы [13] для анализа результатов исследования магнитной восприимчивости кристаллов Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . Исходя из предположения о том, что в кристаллах полупроводников, обладающих определенной долей ионности химической связи, магнитная восприимчивость при низких температурах определяется в основном вкладом ионного остова, в работе [13] был предпринят расчет величины молярной восприимчивости кристаллов в Bi_2Te_3 в соответствии с классической формулой Ланжевена. Такой подход позволил показать хорошее соответствие между количеством электронов Z в молекулах Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и их молярной восприимчивостью. Так, в Bi_2Te_3 $Z = 322$ и молярная восприимчивость $\chi_{\text{mol}} = -322 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$, что соответствует значению удельной восприимчивости $\chi = -0.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, хорошо согласующемуся с результатами экспериментальных исследований, выполненных на поликристаллах [13].

Восприимчивость ионного остова кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ рассматривалась в работе [15]. Был предложен новый способ определения магнитной восприимчивости ионного остова в анизотропных материалах. А именно, используя представление об изотропности величины χ^G и учитывая известную анизотропию эффективных масс свободных носителей заряда в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ [1], удалось, используя подходы Паули и Ландау–Пайерлса для описания магнитной восприимчивости свободных носителей заряда, получить экспериментально наблюдаемые значения магнитной восприимчивости χ_{\parallel} и χ_{\perp} при условии, что $\chi^G = -0.35 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Завершая анализ данных о величине магнитной восприимчивости ионного остова кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$, отметим, что в работе [16] также была определена величина магнитной

восприимчивости ионного остова, которая оказалась равной $\chi^G = -0.33 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, что достаточно близко к значению, полученному в работе [15]. Из анализа представленных данных следует, что магнитная восприимчивость ионного остова кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ носит изотропный характер и не может существенно изменяться с температурой. Следовательно, анизотропия магнитной восприимчивости и ее температурная зависимость, наблюдаемые на рис. 1, обусловлены свободными носителями заряда χ^{eh} .

Известно, что вклад свободных носителей заряда $\chi^{eh} = \chi^P + \chi^{LP}$, в свою очередь, состоит из парамагнитного вклада Паули χ^P и диамагнитного вклада Ландау–Пайерлса χ^{LP} . В работе [17] показано, что в анизотропных полупроводниковых кристаллах расчет значений χ_{\perp}^{eh} и χ_{\parallel}^{eh} должен выполняться с учетом анизотропии эффективных масс носителей заряда в соответствии с выражениями:

$$\chi_{\perp}^{eh} = \frac{3^{1/3}}{\pi^{4/3}} \cdot \frac{\mu_B^2 m_{\perp}^* n^{1/3}}{\hbar^2} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0^2}{m_{\perp}^* m_{\parallel}^*} \right) \right), \quad (2)$$

$$\chi_{\parallel}^{eh} = \frac{3^{1/3}}{\pi^{4/3}} \cdot \frac{\mu_B^2 m_{\parallel}^* n^{1/3}}{\hbar^2} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m_{\perp}^*} \right)^2 \right). \quad (3)$$

В выражениях (2) и (3) фигурируют значения эффективных масс восприимчивости свободных носителей заряда $m_{\perp}^* = 0.09m_0$, $m_{\parallel}^* = 0.22m_0$, рассчитанные в рамках шестизвездчатой модели Драббла–Вольфа [1]. Поскольку m_{\perp}^* и m_{\parallel}^* оказываются значительно меньше $0.577m_0$, то прямым вычислением можно показать, что χ_{\perp}^{eh} и χ_{\parallel}^{eh} будут иметь отрицательные значения. Вывод о диамагнитном характере отклика свободных носителей заряда кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ подтверждается и анализом совокупности экспериментальных данных, приведенным в работе [11].

Как следует из рис. 1, для всех исследованных образцов наблюдается уменьшение диамагнитной восприимчивости с ростом температуры. Поскольку магнитная восприимчивость ионного остова не зависит от температуры, можно утверждать, что наблюдаемая температурная зависимость магнитной восприимчивости обусловлена свободными носителями заряда и связана с уменьшением концентрации легких диамагнитных дырок. Следовательно, и влияние обнаруженного процесса, приводящего к ускоренному уменьшению диамагнитной восприимчивости в определенном интервале температур, изменяющего свою интенсивность в зависимости от содержания мол% Sb_2Te_3 в составе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$, также может быть обусловлено уменьшением концентрации легких дырок.

Рассмотрим, чем может быть вызвано уменьшение концентрации легких диамагнитных дырок в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$. Известно, что в рассматриваемых материалах с ростом температуры интенсифицируется процесс перехода носителей заряда из подзоны тяжелых

дырок в подзону легких, в результате чего концентрация легких дырок уменьшается [1]. Это температурное уменьшение концентрации легких дырок за счет увеличения концентрации тяжелых является наиболее вероятной причиной аномального увеличения коэффициента Холла, наблюдающегося не только в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$, но и, например, в кристаллах PbTe , также имеющих сложное строение валентной зоны [18]. Так, в кристаллах Bi_2Te_3 аномальное поведение коэффициента Холла наблюдается до температуры 300 К, а в кристаллах Sb_2Te_3 до 600 К. Тогда уменьшение диамагнитной восприимчивости с ростом температуры до 400 К, наблюдающееся на рис. 1 для всех исследованных нами кристаллов, также может быть обусловлено процессом перехода дырок между неэквивалентными экстремумами валентной зоны в результате теплового возбуждения электронов из подзоны тяжелых дырок на уровень химического потенциала, расположенный в подзоне легких дырок. В связи с тем что вероятность таких переходов будет увеличиваться с ростом температуры по экспоненциальной зависимости, должно наблюдаться ускоренное уменьшение магнитной восприимчивости с ростом температуры, чему в некоторой степени соответствует кривая $\chi(T)$ кристалла, содержащего 25 мол% Sb_2Te_3 . Однако особенности поведения температурной зависимости магнитной восприимчивости кристаллов, содержащих 50, 60 и 70 мол% Sb_2Te_3 , описанные выше, позволяют предположить, что существует влияние некоторого процесса, ускоряющего в определенном температурном интервале уменьшение концентрации легких диамагнитных дырок. Это влияние, усиливающееся в определенном интервале температур, является дополнительным по отношению к процессу непосредственного теплового перехода дырок, и имеет в отличие от него резонансный характер.

Для того чтобы установить природу этого процесса, акцентируем внимание на том, что переход дырок обусловлен перетоком электронов из подзоны тяжелых дырок на уровень химического потенциала, расположенный в подзоне легких дырок. Энергия этого перехода ΔE в Bi_2Te_3 варьируется в пределах от 20 до 30 мэВ. Так, в работе [19] для интерпретации полученных экспериментальных данных было выдвинуто предположение о наличии в валентной зоне кристаллов Bi_2Te_3 дополнительной подзоны с большой эффективной массой и низкой подвижностью, расположенной на 20 мэВ ниже верхней подзоны, определяющей термическую ширину запрещенной зоны. В Sb_2Te_3 наличие подзоны тяжелых дырок обсуждалось в ходе анализа зависимостей величины термоэдс от удельной электропроводности [6]. Экспериментальные результаты удалось объяснить только в случае учета вклада подзоны тяжелых дырок, расположенной при температуре 300 К на 230 мэВ ниже подзоны легких. Следовательно, можно ожидать, что поскольку $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ обладают подобной кристаллической структурой, то они имеют похожую структуру энергетических зон [1], и, таким образом, подзона тя-

желых дырок существует во всех исследованных нами кристаллах, а величина энергетического зазора ΔE увеличивается от 20 мэВ в Bi_2Te_3 до ~ 230 мэВ в Sb_2Te_3 .

Изменение ΔE влияет на вероятность перехода электронов V , которая будет уменьшаться с увеличением ΔE и увеличиваться с ростом температуры в соответствии с выражением вида $V \approx e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$. Для того чтобы понять природу процесса, ускоряющего уменьшение концентрации легких диамагнитных дырок и тем самым влияющим на поведение температурных зависимостей магнитной восприимчивости, необходимо рассмотреть различные способы увеличения вероятности указанного перехода. Увеличить ее при некоторой температуре возможно, например, при помощи квантов электромагнитного излучения с энергией, равной ΔE , и только в слое поглощения. В объемных образцах, в условиях отсутствия внешнего воздействия со стороны электромагнитного излучения, ускорение перехода дырок, вероятно, может быть обеспечено каким-либо элементарным возбуждением кристалла с энергией, сопоставимой с ΔE . Известно, что в твердых телах могут существовать разнообразные элементарные возбуждения электронной и ионной подсистем, к числу которых, кроме фононов, межзонных переходов, экситонов и ряда других, относятся плазмоны. Далее приведены данные, позволяющие аргументировать необходимость акцентирования внимания именно на этом возбуждении электронной системы в исследуемых материалах.

Плазмон — это квант продольных колебаний плотности электрического заряда свободных носителей относительно ионного остова. Плазма свободных носителей заряда существует в металлах, полуметаллах и полупроводниках [20]. В настоящее время исследование поверхностных и объемных плазмонов является актуальной задачей, что связано со стремительным развитием плазмоники [21,22], созданием элементной базы для интегральных схем на плазмонах [23], изучением поведения плазмонов в низкоразмерных системах [24,25]. В полупроводниках в отличие от металлов, в которых величина энергии плазмона E_p превышает 10 эВ, энергия плазмона может быть сопоставима с энергией тепловых колебаний ионного остова, и плазмоны могут возбуждаться термически [26]. Таким образом, не исключено влияние плазмы и на физические свойства рассматриваемых материалов. Такое влияние будет проявляться в первую очередь при сближении энергии плазмона с шириной запрещенной зоны, которая характеризует энергию разрыва ковалентной связи. В этом случае должно наблюдаться усиление электрон-плазмонного взаимодействия, интенсивность которого максимальна при совпадении энергии плазмона и межзонного перехода [27]. В ряде работ показано, что в этом случае плазмоны, так же как и фононы, могут участвовать в процессах генерации и рекомбинации электронно-дырочных пар [28,29]. Следовательно, часть тепловой энергии будет концентрироваться в плазменных колеба-

ниях свободных носителей заряда относительно ионного остова—плазмонах, которая частично может быть израсходована на генерацию электронно-дырочных пар. Таким образом, плазмон-фонон-поляритоны потенциально могут являться фактором влияния, который обеспечивает изменение вида температурных зависимостей магнитной восприимчивости, представленных на рис. 1, свидетельствующих о влиянии некоторого процесса.

В связи с этим отметим, что особенностью кристаллов Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 является то, что в них оказываются сопоставимы по величине энергия плазмона E_p и энергия зазора между неэквивалентными экстремумами валентной зоны ΔE . При этом энергия плазмона оказывается не намного больше энергии тепловых колебаний. Так, минимальные значения энергии плазмона в кристаллах Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 равны ~ 25 – 30 мэВ [30]. Следовательно, коллективные плазменные колебания свободных носителей заряда в рассматриваемых материалах могут возникать под воздействием тепловых колебаний кристаллической решетки. Наличие тепловых плазмонов в условиях близости их энергии с ΔE , способно повлиять на состояние электронной системы материала и обеспечить особенности в поведении температурных зависимостей магнитной восприимчивости, описанные выше.

Рассмотрим, какие экспериментальные данные могут подтвердить это предположение. В первую очередь в его рамках должна объясняться зависимость между температурой, при которой наблюдается максимум интенсивности процесса, обеспечивающего изменение вида температурных зависимостей магнитной восприимчивости, представленных на рис. 1, и процентным содержанием теллурида сурьмы, описанная выше. В связи с этим обратим внимание на то, как изменяется энергия плазмона от температуры и состава твердого раствора Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 . Так, при понижении температуры энергия плазмона увеличивается во всех кристаллах Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 , что происходит вследствие роста концентрации легких дырок, обусловленного уменьшением интенсивности перехода электронов из подзоны тяжелых дырок на уровень химического потенциала. Поскольку при низкой температуре интенсивность таких переходов мала, концентрация легких дырок и энергия плазмона будут больше, чем при высокой. Например, в p -типе Bi_2Te_3 энергия плазмона изменяется от 40 мэВ при 300 К до 50 мэВ при 78 К [30]. Увеличение частоты минимума плазменного отражения, а следовательно, и энергии плазмона при уменьшении температуры можно наблюдать и на рис. 4 работы [31], на котором приведены температурные зависимости спектров коэффициента отражения кристалла, содержащего 60 мол% Sb_2Te_3 . В этом кристалле энергия плазмона при понижении температуры от 290 до 79 К увеличивается на ~ 20 мэВ. Важно также отметить, что при уменьшении температуры энергия перехода ΔE электронов из подзоны тяжелых дырок на уровень химического потенциала, расположенный в подзоне легких дырок, уменьшается вследствие того, что уровень химического потенциала

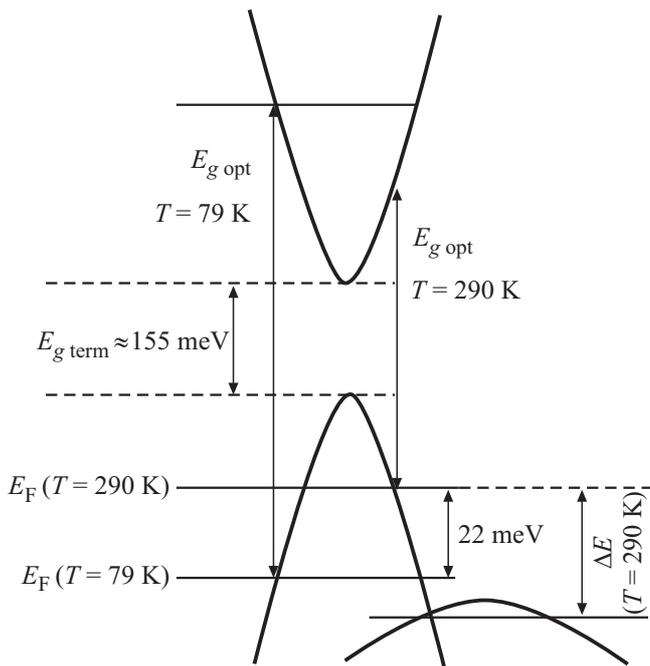


Рис. 5. Зонная структура кристалла, содержащего 60 мол% Sb_2Te_3 , и величина оптической ширины запрещенной зоны при различных температурах, по данным оптических исследований в инфракрасном диапазоне [31].

смещается в глубину валентной зоны. Так, на рис. 2 работы [31] также можно наблюдать уменьшение частоты размытого максимума коэффициента отражения в спектральной области 2000 см^{-1} с ростом температуры. Это указывает на смещение уровня химического потенциала в кристалле, содержащем 60 мол% Sb_2Te_3 , с ростом температуры к потолку валентной зоны, вследствие чего ΔE увеличивается. Изменение положения уровня химического потенциала и величины ΔE , происходящее при этом, отражено на рис. 5. Смещение уровня химического потенциала к потолку валентной зоны с ростом температуры сопровождается уменьшением энергии Ферми E_F , что в соответствии с соотношением Бурштейна–Мосса $E_{g\text{ term}} = E_g + 2E_F$ ведет к уменьшению ширины оптической запрещенной зоны $E_{g\text{ opt}}$.

Таким образом, в кристаллах $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ энергии E_p и ΔE оказываются не только близки по величине, но и имеют противоположные тенденции температурного изменения. В то время как E_p растет при уменьшении температуры, ΔE уменьшается. Это обстоятельство создает благоприятные возможности для их максимального сближения при некоторой температуре, значение которой будет зависеть от соотношения Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 в кристалле.

Например, если в Bi_2Te_3 при $T = 300\text{ К}$ $E_p = 30\text{ мэВ}$, что больше $\Delta E = 20\text{ мэВ}$, то в Sb_2Te_3 $E_p = 125\text{ мэВ}$, что меньше $\Delta E = 230\text{ мэВ}$. Следовательно, при $T = 300\text{ К}$ существует кристалл с определенным соотношением Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , при котором энергия плазмона E_p равна

энергии перехода ΔE . Как следует из рис. 6, на котором приведены значения E_p и ΔE в зависимости от процентного содержания Sb_2Te_3 в составе твердого раствора $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ и температуры, сближение E_p и ΔE при $T = 300\text{ К}$ должно наблюдаться в составах, содержащих $\sim 10-15\text{ мол}\%$ Sb_2Te_3 , а при $T = 80\text{ К}$ — в составах, содержащих $70-80\text{ мол}\%$ Sb_2Te_3 . В связи с этим при промежуточных температурах, варьирующихся от 80 до 300 К, пересечение энергии плазмона и перехода должно происходить в составах, содержащих от 10 до 80 мол% Sb_2Te_3 .

Относительно резонансного характера воздействия, особенно ярко выраженного для зависимости магнитной восприимчивости χ_{\parallel} кристалла, содержащего 70 мол% Sb_2Te_3 , представленной на рис. 1, *d*, необходимо отметить следующее. Специфика перехода электронов из подзоны тяжелых дырок в подзону легких заключается в том, что в результате его действия концентрация легких носителей заряда, определяющих величину плазменной частоты и, соответственно, энергии плазмона, не увеличивается, как это имеет место при термической ионизации примеси или переходе к собственной проводимости, а уменьшается. Это приводит к возникновению сильной связи плазмонов и электронов. Действительно, в случае, когда энергия плазмона больше энергии перехода, доминирует процесс генерации. При этом плазмоны будут переводить электроны в подзону легких дырок, вследствие чего концентрация легких дырок, определяющая частоту плазменных колебаний, а соответственно, и E_p , уменьшатся. Энергия плазмона станет еще ближе к энергии перехода ΔE . В то же время в результате заполнения дырочного кармана электронами, энергия перехода ΔE увеличится, поскольку уровень химического потенциала сместится к потолку валентной зоны, и, таким образом, ΔE приблизится к энергии

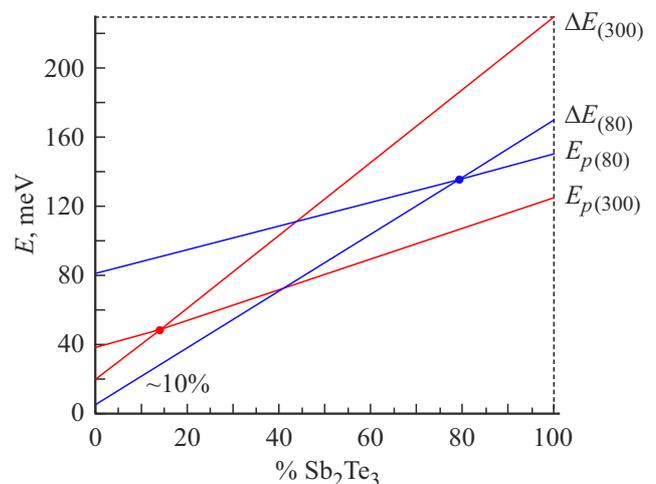


Рис. 6. Зависимости энергий плазмона E_p и перехода носителей заряда между неэквивалентными экстремумами валентной зоны ΔE в кристаллах $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ при температурах 80 и 300 К.

плазмона. Следовательно, энергии плазмона и перехода будут взаимно сближаться, что приведет к резонансному увеличению интенсивности их взаимодействия.

Аналогичная ситуация будет и в противоположном случае, когда энергия плазмона меньше энергии перехода, и доминирует процесс рекомбинации электронов из подзоны легких дырок в подзону тяжелых через дополнительный канал, связанный с возбуждением плазмонов. Поскольку энергия плазмона близка к энергии перехода, то вероятность плазмонной рекомбинации будет высока. Вследствие этого концентрация легких дырок увеличится, что приведет к возрастанию энергии плазмона и приближению ее к энергии перехода ΔE . Величина ΔE наоборот уменьшится, поскольку уровень химического потенциала будет смещаться в глубину валентной зоны. Следовательно, сближение энергии плазмона и перехода носителей между экстремумами валентной зоны в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ будет иметь характер самонастраивающегося резонансного процесса.

4. Заключение

В заключение отметим, что существенный вклад в общую магнитную восприимчивость кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ свободных носителей заряда делает возможным по зависимостям $\chi(T)$ исследовать состояние их электронной системы. Благодаря специфике строения валентной зоны исследуемых материалов оказывается возможным сближение энергий плазмона E_p и перехода электронов из подзоны тяжелых дырок на уровень химического потенциала ΔE , приводящее к усилению электрон-плазмонного взаимодействия и возникновению сильной связи между электронами и плазмонами. Это выгодно отличает электрон-плазмонное взаимодействие в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ от, например, висмута, легированного акцепторной примесью олова, в котором оно также существует [32]. Однако сближение энергии плазмона с энергией перехода из валентной зоны в зону проводимости в легированном оловом висмуте вызывает рост концентрации свободных носителей заряда и увеличение энергии плазмона, вследствие чего энергии в электронном и плазмонном спектрах расходятся.

Существование сильной связи между электронами и плазмонами в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$, возникающей вследствие сближения резонансных частот в электронном и плазмонном спектрах, делает возможным возникновение состояния электронной системы кристалла, теоретически предсказанного в работе [33], получившего название „плазморон“, и представляющего собой связанное состояние плазмона и электрона.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20055, <https://rscf.ru/project/22-22-20055/>, при финансовой поддержке правительства Забайкальского края.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [2] А.Н. Вейс, Л.Н. Лукьянова, О.А. Усов. *ФТП*, **56** (2), 169 (2022).
- [3] А.А. Кудряшов. Автореф. канд. дис. (М., МГУ, 2016).
- [4] Y.L. Chen, J.G. Analytis, J.-H. Chu, Z.K. Liu, S.-K. Mo, X.L. Qi, H.J. Zhang, D.H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.-X. Shen. *Science*, **325**, 178 (2009).
- [5] В.А. Кульбачинский, Х. Озаки, И. Миахара, К. Фунагай. *ЖЭТФ*, **124**, 1358 (2003)
- [6] B. Rönnlund, O. Beckman, H. Levy. *J. Phys. Chem. Sol.*, **26**, 1281 (1965).
- [7] Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина. *Неорг. матер.*, **36** (7), 810 (2000).
- [8] А.А. Кудряшов, В.Г. Кыгин, Р.А. Лунин, В.А. Кульбачинский, А. Ванерjee. *ФТП*, **50** (7), 886 (2016).
- [9] С.А. Немов, Ю.В. Улашкевич, А.А. Рулимов, А.Е. Демченко, А.А. Аллахаха, И.В. Свешников, М. Джафаров. *ФТП*, **53** (5), 608 (2019).
- [10] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова, П. Рейнхаус, Э. Мюллер. *ФТП*, **34** (12), 1417 (2000).
- [11] Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин, А.К. Гильфанов, А.А. Калашников, Е.Н. Трубицына. *ФТП*, **55** (12), 1162 (2021).
- [12] A. Van Itterbeek, N. Van Deynse, C. Herinckx. *Physica*, **32**, 2123 (1966).
- [13] R. Mansfield. *Proc. Phys. Soc.*, **74**, 599 (1960).
- [14] O. Busch, E. Mooser. *Helv. Phys. Acta*, **26**, 611 (1953).
- [15] Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин. *Изв. вузов. Физика*, **59**, 70 (2016).
- [16] M. Matyas. *Czechosl. J. Phys.*, **8**, 309 (1958).
- [17] М. П. Заячковский, Д.М. Берча, И.Ф. Заячковская. *УФН*, **23**, 1119 (1978).
- [18] А.А. Андреев, В.Н. Родионов. *ФТП*, **1**, 183 (1967).
- [19] K. Shogenji, T. Sato. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17**, 727 (1962).
- [20] Ф. Платцман, П. Вольф. *Волны и взаимодействия в плазме твердого тела* (М., Мир, 1975).
- [21] V.B. Gildenburg, V.A. Kostin, I.A. Pavlichenko. *Phys. Plasmas*, **18** (9), 2101 (2011).
- [22] D.J. Bergman, M.I. Stockman. *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2), 7402 (2003).
- [23] R.Charbonneau, N. Lahoud, G. Mattiuse, P. Berini. *Opt. Express*, **13** (17), 977 (2005).
- [24] A.S. Zlenko, V.M. Mashinsky, L.D. Iskhakova, S.L. Semjonov, V.V. Koltashev, N.M. Karatun, E.M. Dianov. *Opt. Express*, **20** (21), 23186 (2012).
- [25] V. M. Muravev, P. A. Gusikhin, I. V. Andreev, I. V. Kukushkin. *Phys. Rev. Lett.*, **114**, 106805 (2015).
- [26] Д. Пайнс. *Элементарные возбуждения в твердых телах* (М., Мир, 1965).
- [27] P.A. Wolff. *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 266 (1970).
- [28] P. Tussing, W. Rosental, A. Hang. *Phys. Status Solidi B*, **52** (2), 451 (1972).
- [29] A. Elci. *Phys. Rev. B*, **16**, 5443 (1977).
- [30] R. Sehr, L.R. Testardi. *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1219 (1962).
- [31] Н.П. Степанов, А.А. Калашников, О.Н. Урюпин. *ФТП*, **55** (7), 586 (2021).

[32] Н.П. Степанов, В.М. Грабов. ФТП, **36** (9), 1045 (2002).

[33] А.М. Дюгаев. Письма ЖЭТФ, **55** (5), 2171 (1992).

Редактор Г.А. Оганесян

Features in the behavior of temperature dependences of magnetic susceptibility of crystals of Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 solid solutions containing from 25 to 70 percent antimony telluride

N.P. Stepanov¹, M.S. Ivanov²

¹ Trans-Baikal State University,
672036 Chita, Russia

² Trans-Baikal Institute of Railway Transport,
672040 Chita, Russia

Abstract The temperature dependences of the magnetic susceptibility of crystals of solid solutions of Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 *p*-type conductivity containing from 25 to 70 mol. percent of antimony telluride in the range from 2 to 400 K. A correlation was found between the features observed in the behavior of the temperature dependences of the magnetic susceptibility of crystals containing 60 and 70 mol. percent Sb_2Te_3 and the ratio of the plasmon energy to the gap energy between the chemical potential level and the heavy hole subzone. The assumption is formulated that in the case of convergence of these energies, the increasing electron-plasmon interaction affects the state of the electronic system, and thus the magnitude of magnetic susceptibility.